

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Unexamined Patent Application (A)

(11) Publication of Patent Application: Japanese Patent Laid-Open No. 11 - 307450

(43) Date of Publication: November 5, 1999

5	(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	Identification Number	FI	
	H01L 21/20		H01L 21/20	
	21/268		21/268	F
	29/786		29/78	627G
	21/336			

10 Request for Examination: made

Number of Claims: 10 OL (10 pages in total)

(21) Application Number: Japanese Patent Application No. H 10 - 108239

(22) Date of Filing: April 17, 1998

(71) Applicant: 000004237

15 NEC Corporation  
5-7-1 Shiba, Minatoku, Tokyo

(72) Inventor: TANABE Hiroshi

c/o NEC Corporation  
5-7-1 Shiba, Minatoku, Tokyo

20 (74) Representative: Patent Attorney FUJIMAKI Masanori

(54) [Title of the Invention]

METHOD FOR THIN FILM MODIFICATION AND APPARATUS FOR  
IMPLEMENTATION THEREOF

(57) [Abstract]

5 [Problem to be Solved]

To provide a method for thin film modification and an apparatus for  
implementation of the method which enables a precise laser irradiation which can be  
mechanically controlled on the predetermined position of a substrate with a micro pattern  
of approximately 1  $\mu\text{m}$  line width, and prevents shrink and a warp in a substrate by heat  
10 treatment; further, the method performs heat treatment of a substrate at 500 °C or higher  
with controlling shrink and a warp in a substrate.

[Solving Means]

When a semiconductor silicon thin film 102 on an insulating glass substrate 101 is  
crystallized by a XeCl excimer laser 103, the substrate 101 is irradiated with a CO<sub>2</sub> laser  
15 104 with a wavelength of 9 to 11  $\mu\text{m}$  at the same time as or before/after the irradiation of  
the semiconductor silicon thin film 102 so that a portion of the substrate 101 which is near  
to an interface between the substrate 101 and the semiconductor thin film 102 is selectively  
heated.

[Scope of Claim]

20 [Claim 1]

A method for thin film modification when an excimer laser is irradiated to modify  
a thin film on an insulating substrate characterized by comprising the steps of light  
irradiation which is more easily transmitted through the thin film than the excimer laser,  
and selectively heating a portion of the substrate which is a vicinity of the interface  
25 between the substrate and the thin film.

[Claim 2]

The method for thin film modification according to Claim 1, characterized in that  
the thin film is a silicon thin film; the insulating substrate is a silicon dioxide substrate; and  
a light for heating the substrate as selective has 9 to 11  $\mu\text{m}$  wavelength.

30 [Claim 3]

The method for the thin film modification according to Claim 2, characterized in that the light for heating the substrate is a CO<sub>2</sub> laser.

[Claim 4]

5 The method for the thin film modification according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that light irradiation for heating the substrate is performed at the same time as the excimer laser irradiation, before the excimer laser irradiation or after the excimer laser irradiation.

[Claim 5]

10 The method for the thin film modification according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that an insulating film is formed on the thin film.

[Claim 6]

15 The method for the thin film modification according to any one of Claims 2 to 5, characterized in that the light for heating the substrate is a continuous light with a wavelength of 9 to 11  $\mu\text{m}$  and the continuous light scans a region where the excimer laser is irradiated.

[Claim 7]

The method for the thin film modification according to Claim 2, characterized in that the insulating film is a silicon dioxide thin film.

[Claim 8]

20 The method for the thin film modification according to any one of Claims 1 to 7, characterized in that modification of the thin film is crystallization of the thin film.

[Claim 9]

25 An apparatus for a thin film modification characterized by comprising a substrate stage provided with an insulating substrate on which a thin film is formed, a first light source for generating a UV pulse of 400 nm or shorter in wavelength, a second light source for generating a continuous light or a pulsed light of 9 to 11  $\mu\text{m}$  in wavelength, a group of optical elements for processing light from the first and second light sources into the predetermined irradiation shape and intensity distribution and then irradiating the light with the substrate on the substrate stage.

30 [Claim 10]

The apparatus for thin film modification according to Claim 9, characterized in that the thin film is crystallized by UV pulse irradiation from the first light source.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

5 [Technical Field to which the Invention Pertains]

The present invention relates to an effective method for modification in thin film and an effective apparatus for implementation of the method for forming a semiconductor thin film such as a silicon thin film which forms a crystalline silicon thin film transistor. In particular, the present invention relates to a method for thin film modification and an  
10 apparatus for implementation of the method which crystallize a thin film by an excimer laser.

[0002]

[Conventional Art]

A typical technique for forming a thin film transistor (TFT) on a glass substrate  
15 includes a technique of a hydrogenated amorphous semiconductor TFT and a technique of a polycrystalline silicon TFT. A maximal temperature of the manufacturing process in the former is approximately 300 °C, which realizes about 1 cm<sup>2</sup>/Vsec carrier mobility. In the latter, high temperature process at approximately 1000 °C similar to that in LSI in which a quartz substrate is used for instance makes it possible to achieve performance of 30 ~ 100  
20 cm<sup>2</sup>/Vsec carrier mobility. Achievement of such high carrier mobility has substantial benefit in cost and miniaturization; specifically, when the above TFT is applied to a liquid crystal display, a peripheral driving circuit portion as well as a pixel TFT for driving each pixel can be simultaneously formed on the same glass substrate.

[0003]

25 However, in the latter polycrystalline silicon TFT technique, an inexpensive glass with low softening point that can be used in the former process of a hydrogenated amorphous semiconductor TFT technique is not available if the above high temperature process is employed. Thus, low temperature formation technique in polycrystalline silicon film where laser crystallization technique is applied has been researched and  
30 developed since reduction in a process temperature of polycrystalline silicon TFT is

required (Japanese Patent Laid-Open No. H6-89905, Japanese Patent Laid-Open No. H 7-106247, and Japanese Patent Laid-Open No. H 9-235172).

[0004]

FIG. 11 is a schematic view illustrating an example of a conventional pulsed laser irradiation apparatus for laser crystallization on this polycrystalline silicon film. A silicon thin film 16 which is an irradiation object is formed on a glass substrate 15 that is arranged on an xy stage 17. Laser light supplied from a pulsed laser light source 11 enters the silicon thin film 16 on the glass substrate 15 through a light path 17 determined by a group of optical elements such as a mirror 12 and a beam homogenizer 14 which is provided for homogenization of a special intensity. Due to a small region per one irradiation compared to the entire glass substrate, moving the glass substrate 15 on the xy stage 17 enables laser irradiation to an optional position on the substrate. After a laser light irradiation, the substrate 15 is stored in a cassette 18 by a substrate transportation system 19.

[0005]

Patent No. 2525101 discloses a technique for heating a substrate up to 300 ~ 500 °C in order to prevent nonuniformity in a film quality caused in crystallization of a silicon thin film by such a laser irradiation while a spot laser light is irradiated with a step move.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

However, the above method where a substrate is heated up to 300 to 500 °C has problems caused by a swell and a warp in the substrate, which makes it difficult to perform in-focus irradiation with a light of which irradiation size is processed in a  $\mu\text{m}$  order because positional accuracy for laser irradiation to a desired position and a large depth of focus for irradiation laser light are required. In addition, heating a substrate as high as 500 °C has a problem in that there is a severe limitation on a substrate material, whereby a material with low softening point can not be used. The reason is that, for example, if the above conventional technique is applied to manufacture of a thin film transistor for liquid

crystal display, shrink of a substrate by substrate heating in a later step causes a misalign and the like because a process by photolithography should be performed in a  $\mu\text{m}$  order.

[0007]

Further, J. S. Im et al. *Applied Physics Letters*, vol. 64, (1994), pp.2303 suggests that  
5 grain diameter should be enlarged in laser crystallization when a temperature of a substrate is set at 500 °C or more, specifically, 600 °C or 800 °C. However, as already mentioned above, heating a substrate up to over 500 °C is practically impossible.

[0008]

The present invention is invented in view of the above problems. An object of  
10 the present invention is to provide a method for thin film modification and an apparatus for implementation of the method that prevent shrink and a warp in a substrate by the substrate heating so that the substrate is irradiated to have a precise pattern of approximately 1  $\mu\text{m}$  line width while precise laser irradiation to a desired position can be mechanically controlled. Furthermore, the present invention enables heating a substrate up to 500 °C or  
15 higher while shrink and a warp in the substrate is controlled.

[0009]

[Means for Solving the Problem]

A method for a thin film modification in accordance with the present invention is characterized by irradiating the thin film with a light which is easier to be transmitted the  
20 thin film than the excimer laser when the thin film on an insulating substrate is modified by excimer laser irradiation, whereby a substrate portion near a surface between the substrate and the thin film is selectively heated.

[0010]

In this method for the thin film modification, for instance, the above thin film is a  
25 silicon thin film; the insulating substrate is a silicon dioxide substrate; and a light for heating the substrate as selective is from 9 to 11  $\mu\text{m}$  in wavelength. In this case, light for heating the substrate is preferably a CO<sub>2</sub> laser. Light irradiation for heating the substrate can be performed at the same time as, the excimer laser irradiation, before the excimer laser irradiation or after the excimer laser irradiation. Light for heating the substrate may

be pulsed light or continuous light with a wavelength of 9 to 11  $\mu\text{m}$  which may scan a region where the excimer laser is irradiated.

[0011]

An insulating film may be formed on the thin film, and a silicon dioxide thin film  
5 can be formed as the insulating film. For quality modification of these thin films, is a process to change a characteristic of a silicon thin film into a desired one such as crystallization of an amorphous silicon film to a polycrystalline silicon film, grain coarsening in a silicon film with a small grain size to a large one, and reducing a crystal defect in a film so as to turn into a film with few crystal defects.

10 [0012]

A thin film modification apparatus in accordance with the present invention is characterized by comprising a substrate stage that has an insulating substrate on which a thin film is formed, a first light source generating UV pulse of 400 nm or shorter in wavelength, a second light source generating a continuous light or pulsed light of 9 to 11  
15  $\mu\text{m}$  in wavelength, and a group of optical elements for processing light from the first and the second light source into the predetermined irradiation shape and intensity distribution to irradiate the substrate on the substrate stage .

[0013]

In the present invention, for example, when a semiconductor thin film on the  
20 insulating substrate is crystallized by an excimer laser, a substrate portion in a vicinity of an interface between the substrate and the semiconductor thin film is selectively heated specifically by  $\text{CO}_2$  laser light irradiation. In this manner, the vicinity of the interface in contact with the semiconductor thin film, not an entire substrate, can be selectively heated by light irradiation with an excimer laser which is more absorbable into the substrate than  
25 into the semiconductor thin film. Thus, only a portion of the substrate is heated as selective where needed, which does not cause a warp and shrink in the substrate; thus, film quality can be homogenized.

[0014]

Generally, light energy  $I$  which is transmitted through a film thickness  $d$  is equated to the below equation 1 using irradiation light energy  $I_0$  and absorption coefficient  $\alpha$ .

5 [0015]

[Equation 1]  $I = I_0 e^{-\alpha d}$

In case of a thin film transistor used for a liquid crystal display and the like, a thickness of a glass substrate is approximately 0.5 mm ~ 1.1 mm, and a silicon thin film that is used is 10 ~ 200 nm thick, ideally about 30 ~ 100 nm. Absorption coefficient of silicon to light with a wave length of approximately 10.6  $\mu\text{m}$  is 1.5 (1/cm); silicon dioxide, 1.22  $\times 10^3$  (1/cm). As compared with the two, a silicon thin film existing on a surface (e.g. 100 nm thick) transmits 99.99 % or more light of 10.6  $\mu\text{m}$  wavelength and the silicon dioxide substrate absorb 70 % or more light at a surface 10  $\mu\text{m}$ . When a wavelength is approximately 9.3  $\mu\text{m}$ , selectivity in light absorption coefficient to material is further distinguished; thus, absorption coefficient of silicon is 0.64 (1/cm), absorption coefficient of silicon dioxide is 3.05  $\times 10^4$  (1/cm), which indicate that silicon existing on a surface (e.g. 100 nm thick) transmits 99.999 % or more, while silicon dioxide absorb 95 % or more light at a surface 1  $\mu\text{m}$ .

[0016]

20 Accordingly, for example, using a carbon dioxide laser that can obtain 50 or more emission lines in a wavelength region of 9 ~ 11  $\mu\text{m}$  and selecting a desired wavelength enable selectively heating a substrate portion near an interface between a substrate and the semiconductor thin film.

[0017]

25 Moreover, when an excimer laser irradiates to crystallize a semiconductor device where an insulating film (e.g. a silicon dioxide film) is selectively arranged on a silicon thin film on an insulating substrate, light from 9 to 11  $\mu\text{m}$  in wavelength is irradiated before/after or at the same time as excimer laser irradiation, whereby heat treatment from both top and bottom of the silicon thin film is allowed and new effects that crystal grain size is enlarged by decrease in cooling speed during a crystallization process by an excimer



laser is achieved. Further, when a silicon dioxide film is selectively arranged above a silicon thin film, thermal capacity in that portion increases; therefore, recrystallization of a silicon below the silicon dioxide film proceeds compared to its periphery and favorable crystal is formed. Consequently, growth in lateral direction using there as a nucleus progresses toward a region which does not include a silicon dioxide in an upper portion.

[0018]

In addition, scanning a region where an excimer laser is irradiated with continuous light of wavelength of 9 ~11  $\mu\text{m}$  enables thermal distribution (gradient) to be formed in an excimer laser irradiation region. Owing to thermal gradient formed at the substrate side, direction of crystallization in recrystallization after an excimer laser irradiation can be controlled, and then control of enlarging a grain size and positioning a crystal grain become possible.

[0019]

Also, light irradiation having a wave length of from 9 ~ 11  $\mu\text{m}$  to a stack of a silicon thin film and an insulating film (a silicon dioxide thin film) can make an interface between the silicon thin film and the insulating film reach a high temperature of 1000 °C or higher without damage to the substrate and thus can form a favorable MOS interface.

[0020]

[Embodiment Mode of the Invention]

Hereinafter, embodiments of the present invention will be specifically described with reference to attached drawings. FIG. 1 is a schematic view illustrating a first embodiment of the present invention. In this embodiment, a silicon thin film 102 (100 nm thick) formed on a glass substrate 101 (0.7 mm thick) of which main material is a silicon dioxide is irradiated with a XeCl excimer laser 103. The substrate 101 is irradiated with a CO<sub>2</sub> laser 104 at the same time as or before/after the XeCl excimer laser 103 irradiation.

[0021]

In this case, between the glass substrate 101 and the silicon thin film 102, for example, a silicon dioxide layer or the like which has higher purity of silicon dioxide than a glass substrate may be provided, or impurities may be added to the silicon for controlling

valence electron. Irradiation of the XeCl excimer laser 103 with such a silicon thin film can modify a quality such that the silicon thin film is irradiated in high intensity enough to be melted and recrystallized compared to a film thickness of the silicon thin film 102. That is, it enables quality modification in the silicon thin film 102 such as crystallization in an amorphous silicon film to a polycrystalline silicon film, grain coarsening from a silicon film with small grain size to a silicon film with large one, and reducing a crystal defect in a film so as to turn into another film with few crystal defects.

[0022]

Then, in this embodiment, decrease in cooling speed in a substrate recrystallization process and increase in grain size of a polycrystalline silicon are possible because the CO<sub>2</sub> laser 104 is irradiated during these crystallization process by the excimer laser 103 and an interface between the silicon thin film 102 and the glass substrate 101 is heated up to high temperature.

[0023]

Table 1 below shows optical constants of silicon and silicon dioxide at each wavelength. Note that data in this Table 1 is quoted from *Handbook of Optical Constants of Solids* edited by E. Palik, 1985, Academic Press.

[0024]

[Table 1]

	Wavelength (μm)	n	k	Absorption Coefficient α
Si	10.64	3.42	$1.27 \times 10^{-04}$	$1.50 \times 10^{+00}$
SiO <sub>2</sub>	10.53	2.224	0.102	$1.22 \times 10^{+03}$
Si	9.259	3.42	$4.72 \times 10^{-05}$	$6.40 \times 10^{-01}$
SiO <sub>2</sub>	9.302	2.25	2.26	$3.05 \times 10^{+04}$

20

[0025]

Namely, silicon (e.g. 100 nm thick) on a surface transmits 99.99 % or more light with 10.6 μm wavelength, and silicon dioxide absorb 70 % or more light in a surface 10 μm when absorption depth in each film is obtained by optical constant and absorption

coefficient, which is obtained from the optical constant in a case where irradiation wavelength are approximately 10.6  $\mu\text{m}$  and approximately 9.3  $\mu\text{m}$  respectively as shown in this Table 1. When a wavelength is about 9.3  $\mu\text{m}$ , selectivity of light absorption or transmittance becomes further distinguished; silicon on a surface (e.g., 100 nm thick) transmits 99.99 % or more light, and 95 % or more light is absorbed into silicon dioxide at 1  $\mu\text{m}$  in the surface.

[0026]

In contrast, absorption coefficient of an excimer laser that has a shorter wavelength than a XeF excimer laser with 351 nm wavelength, for example a XeCl laser and a KrF laser, to silicon reaches as long as  $10^6\text{cm}^{-1}$ . Accordingly, absorption into a glass substrate hardly occurs.

[0027]

Considering the above, melting and recrystallization of the silicon thin film by the excimer laser 103, and substrate heating by the  $\text{CO}_2$  laser 104 can be simultaneously performed. Additionally, as mentioned above, substrate heating by the  $\text{CO}_2$  laser 104 is about 1 to 10  $\mu\text{m}$ ; thus, a top surface of the glass substrate can be heated up to 1000  $^\circ\text{C}$  or higher by using a pulsed oscillating  $\text{CO}_2$  laser which is controlled into 50 nsec to 100  $\mu\text{sec}$  without a warp and a shrink in the substrate.

[0028]

A timing for laser irradiation at this time, as shown in from FIG. 7 to 9, has a variety of modes. In FIG. 7 to 9, a solid line shows an excimer laser, and a dashed line shows a  $\text{CO}_2$  laser. Laser irradiation methods include a method in FIG. 7 that a  $\text{CO}_2$  laser is irradiated after an excimer laser irradiation, and a method in FIG. 8 and 9 that a  $\text{CO}_2$  laser is irradiated and then an excimer laser is irradiated after the predetermined delay time. Alternatively, such a method is available that the substrate is irradiated with an excimer laser from its rear surface and the substrate is irradiated with a  $\text{CO}_2$  laser from its front surface using a generic substrate which easily transmits light of approximately 351 nm wavelength, specifically OA-2 glass by Nippon Electric Glass Co., Ltd. Naturally, a  $\text{CO}_2$  laser of CW type may be used depending on a desired heating condition.

[0029]

FIG. 2 (a) to (g) and (d') to (f') are cross sectional views illustrating steps in order of the first embodiment that is applied to a manufacturing method of the thin film transistor. Note that FIGS. 2 (d') to (f') are cross sectional views in a direction perpendicular to the cross section of (d) to (f). As in FIG. 2 (a), a silicon dioxide film 508 is formed on a substrate after the glass substrate 501 with a flat surface (including e.g. OA-2 glass by Nippon Electric Glass Co., Ltd., or 1737 glass by Corning Incorporated., and a quartz substrate) is washed using acid or alkali. For this formation method, an LPCVD method; a TEOS (Tetraethoxysilane) method; a plasma CVD method using silane, oxygen, ozone, or the like; and a normal pressure CVD method are available. Alternatively, the silicon dioxide film can be formed by heating and baking an applied film of high-order silane, organic silica, and the like.

[0030]

Next, the substrate is washed again, and then an amorphous silicon thin film is deposited to 75 nm by a LPCVD method at 450 °C using disilane gas for a source material. After the deposition, an extra wash is performed shortly before a subsequent step.

[0031]

Later, a substrate on which a Si film is provided, as formed above, is arranged in a laser anneal apparatus. A process chamber is temporarily evacuated to a vacuum (approximately  $10^{-2} \sim 10^{-6}$  torr), an Ar gas is introduced from a gas introduction hole, and then a gas flow meter and an evacuation valve are controlled in order to keep 700 torr. Until 700 torr, another introduction hole that can flow larger amount of gas flow can be used to introduce an Ar gas instead of the gas introduction hole for keeping the pressure of the Ar gas. After the pressure of the Ar gas reaches 700 torr, an excimer laser is operated to start laser irradiation to the substrate. A pulsed laser light source includes XeCl (wavelength of 308 nm), XeF (351nm), KrF (248nm). In this time, a pulsed CO<sub>2</sub> laser is simultaneously irradiated. For a range of irradiation, an irradiation region is desirably slightly wider than that of the excimer laser, and thus beam intensity profile is properly selected.

[0032]

As shown in FIG. 2 (b), this laser irradiation crystallizes an amorphous silicon film to form a polycrystalline silicon film 502.

[0033]

5        After that, a silicon dioxide film 503 is formed to 10 nm as in FIG. 2 (c). For forming this silicon dioxide film 503, a formation means similar to a deposition method used for forming of the silicon dioxide film 508 is accessible. In this case, the formation process of the silicon dioxide film 503 is desirably performed such that it is transported to a formation chamber for the silicon dioxide film without being exposed to the air after the  
10      formation of the polycrystalline silicon film 502.

[0034]

Then, as shown in FIG. 2 (d), the polycrystalline silicon film 502 and the silicon dioxide film 503 are patterned to form an island, when the silicon dioxide film 503 is patterned to be slightly smaller than the polycrystalline silicon film 502, whereby  
15      generation of gate leakage can be controlled.

[0035]

Subsequently, a silicon dioxide film 504 is formed to cover the polycrystalline silicon film as in FIG. 2 (e). An  $n^+$  silicon film is formed by a plasma CVD method, or formed of an amorphous silicon film doped with phosphorus and is activated by laser,  
20      lamp heat treatment, or the like. Then an Al layer is formed by sputtering and a gate electrode 505 is formed by patterning a stacked layer of these Al/ $n^+$  silicon films. Note that it is not limited to Al, metals like tungsten, molybdenum, tantalum, copper, and the like; silicide films such as tungsten silicide and molybdenum silicide; or a stack layer of the above may be used. After a formation of the gate electrode 505 formed of the Al/ $n^+$   
25      silicon stacked films, which is used for a mask to pattern the lower layers of silicon dioxide films 504 and 503, a source/drain region 509 is formed by an ion doping method, a plasma doping method in which mass separation is not performed, or an ion implantation method etc. in which only a desired ion can be selected by mass separation method.

[0036]

30        Then, as shown in FIG. 2 (g), an interlayer insulating film 506 is formed and a

contact hole is provided therein and subsequently, an Al wiring 507 is arranged to form a TFT.

[0037]

Like the method above, process reproducibility and long-term stability in laser  
5 irradiation can be secured by providing a TFT and a liquid crystal display, an image sensor, and the like in which the TFT is used for an active element, thereby improving product yield.

[0038]

Next, a second embodiment of the present invention will be described. As in  
10 FIG. 3 (a), a silicon thin film 102 (75 nm thick) is deposited on a glass substrate 101 (1.1 mm thick), and further a silicon dioxide film 105 (100 nm thick) is deposited thereover and patterned to a desired shape. A stack is irradiated with an excimer laser 103 and a CO<sub>2</sub> laser 104 by means similar to the above. Since thermal capacity is high by a region where the silicon dioxide film 105 exists, rise in temperature of the silicon thin film 102 due to  
15 both laser irradiations is lower than that of periphery portions and solidification in recrystallization begins earlier than its peripheries; accordingly, a large grain size region 107 is formed as crystal growth in the silicon thin film 102 proceeds in lateral direction in which a small grain size region 106 below the silicon dioxide film 105 is a nucleus. Moreover, crystal growth in a portion of the silicon thin film 102 lower of the silicon  
20 dioxide film 105 is also promoted as compared to a case where a substrate heating by a CO<sub>2</sub> laser is not performed. As a result, there is an advantage that a nucleus crystal grain size is large, whereby the crystal size which grows in the periphery becomes large.

[0039]

Then, a third embodiment of the present invention will be described with  
25 reference to FIG. 4. As in FIG. 4 (a), a glass substrate 101 is irradiated with a CO<sub>2</sub> laser 104 with a predetermined beam size of a CW type, on which a silicon thin film 102 is deposited, and is scanned in the direction shown by a scanning direction 110. This scanning determines a surface temperature of the substrate to a position on the substrate at a certain time as shown in FIG. 4 (b). This can be optionally set depending on the  
30 intensity of laser irradiation, the thickness of silicon, the laser wavelength, the speed in

scanning, and the like. A CO<sub>2</sub> laser irradiation, before or at the same time with excimer laser irradiation, generates similarly to the above thermal gradient in a silicon thin film to which excimer laser is irradiated; thus, crystal growth along its temperature gradient proceeds and can form crystal grain in the predetermined position by controlling an irradiation position.

[0040]

Next, a fourth embodiment of the present invention will be described with reference to FIG. 5. A heat-assisted method for an excimer laser crystallization using an infrared laser like the above can change an interface between the silicon thin film that has already finished crystallization and the silicon dioxide thin film that is formed above or below the silicon thin film into a structure with little electric defect level. Namely, as shown in FIG. 5, irradiation of a SiO<sub>2</sub> film 105 with the CO<sub>2</sub> laser 104 from above allows simultaneous heat treatment of the upper SiO<sub>2</sub> film 105 and the lower glass substrate 101.

[0041]

As described above, in case of the SiO<sub>2</sub> film 105 (100 nm thick) on a surface, about 26 % energy of light with approximately 9.3  $\mu$ m wavelength is absorbed; the silicon (100 nm thick) transmits 99.999 % or more; and the remaining 69 % or more light is absorbed in 1  $\mu$ m deep from a surface of a portion of the substrate 101 which is formed of silicon dioxide. Accordingly, employing an about several 10 ~ several 1000 nsec pulsed light source enables heat treatment of interface of silicon/silicon dioxide on the surface without heating the entire substrate.

[0042]

FIG. 6 (a) to (g) and (d') to (f') are cross sectional views illustrating steps in order of the fourth embodiment that is applied to a manufacturing method of a thin film transistor. Note that (d') to (f') in FIG. 6 are cross sectional views seen from laterals of (d) to (f). As in FIG. 6 (a), the glass substrate 501 with a flat surface (eg. OA-2 glass by Nippon Electric Glass Co., Ltd., or 1737 glass by Corning Incorporated., and a quartz substrate are included) is washed using acid or alkali and then the silicon dioxide film 508 is formed on the substrate. A method similar to that in FIG. 2 (a) is accessible to this formation method of the silicon dioxide film 508.

[0043]

Next, an amorphous silicon thin film is deposited to 75 nm at 450 °C by a LPCVD method using disilane for its material after the substrate is washed again. Subsequent to this deposition, the substrate is washed once again shortly before a next step.

5 [0044]

Then the substrate on which a Si film is provided is arranged in the laser anneal apparatus similarly to FIG. 2 as described above. A process chamber is temporarily evacuated to a vacuumed (approximately  $10^{-2} \sim 10^{-6}$  torr), an Ar gas is introduced from a gas introduction hole and then a gas flow meter and a evacuation valve are controlled in order to keep 700 torr.

[0045]

After the pressure of Ar gas reaches 700 torr, an excimer laser is operated to start laser irradiation to the substrate. A pulsed laser light source includes XeCl (wavelength of 308 nm), XeF (351 nm), KrF (248 nm).

15 [0046]

After the polycrystalline silicon film 502 is formed by laser irradiation, the silicon dioxide film 503 is formed to 10 nm. In forming this silicon dioxide film 503, a formation means similar to a deposition method used for forming the silicon dioxide film 508 is accessible. Further, the silicon dioxide film 503 is desirably formed such that it is transported to a formation chamber for the silicon dioxide film without being exposed to the air after the formation of the polycrystalline silicon film 502.

[0047]

At this time, a pulsed CO<sub>2</sub> laser is irradiated as shown in FIG. 6. For a range of irradiation, a irradiation region is desirably slightly wider than that of an excimer laser, and thus beam intensity profile is properly set. Laser light of continuous wave type is acceptable but pulse type is more preferable in order to control damages to the substrate. Then, the polycrystalline silicon film 502 and the silicon dioxide film 503 are patterned to form an island, when the silicon dioxide film 503 is patterned to be slightly smaller than the polycrystalline silicon film 502, whereby generation of gate leakage can be controlled.



[0048]

Subsequently, a silicon dioxide film 504 is formed to cover the polycrystalline silicon film as in FIG. 6 (e). An  $n^+$  silicon film is formed by a plasma CVD method, or formed of an amorphous silicon doped with phosphorus and is activated by a means such as laser, lamp heat treatment, or the like. Then an Al layer is formed by sputtering and a gate electrode 505 is formed by patterning Al/ $n^+$  silicon stacked films. Note that it is not limited to Al, metals like tungsten, molybdenum, tantalum, copper, and the like; silicide films such as tungsten silicide and molybdenum silicide; or a stack layer of the above may be used.

10 [0049]

Next, after a formation of the gate electrode 505 formed of the Al/ $n^+$  silicon stacked films, which is used for a mask to pattern the lower layers of silicon dioxide films 504 and 503, a source/drain region 509 is formed by an ion doping method, a plasma doping method in which mass separation is not performed, or an ion implantation method etc. in which only a desired ion can be selected by mass separation method.

15

[0050]

Then, an interlayer insulating film 506 is formed and a contact hole is provided in the interlayer insulating film 506. Subsequently, an Al wiring 507 is arranged to complete a TFT as in FIG. 6 (g).

20 [0051]

At the time, the polycrystalline silicon film is formed or the amorphous silicon film is formed, application to quality modification in the silicon dioxide and activation of impurities by carbon dioxide gas laser is also possible.

[0052]

25 Like the method above, reproducibility and long-term stability in laser irradiation can be secured by providing a TFT and a liquid crystal display, an image sensor, and the like in which the TFT is used for an active element, thereby improving product yield.

[0053]

30 Next, an embodiment of the apparatus of the present invention will be described with reference to FIG. 10. An excimer laser is irradiated from a pulsed laser light source

811 to a glass substrate 815 and a silicon thin film 816 thereon on an xy stage 817, which is arranged in a vacuum chamber 818, through a mirror 812 and a beam homogenizer 814 and the like. The glass substrate 815 is irradiated with an infrared pulsed laser light source 821 which can be controlled in order to synchronize with the excimer laser in oscillation, similarly to the excimer laser, through an infrared beam homogenizer 824, an infrared mirror 822, and the like.

[0054]

Such a structure permits heating of a top surface of the substrate by an infrared laser and melting and recrystallization of the silicon thin film 816 by a UV short pulsed laser. For an infrared light source, a continuous wave laser will do instead of a pulsed laser, and it may be provided with some structures (e.g. a polygon mirror etc.) for scanning a beam. In addition, a UV light source of approximately 351 nm relatively enables easy excimer laser crystallization from a rear surface of the substrate; therefore, a structure can be formed such that introduction of UV light is from below the substrate, and infrared light is from above the substrate.

[0055]

Note that a group of optical elements may be moved instead of the xy stage 817, and alternatively the group of optical elements can be moved with being combined with the stage. Laser irradiation can be also performed in the vacuum chamber 818 under the vacuum or high purity gas atmosphere.

[0056]

[Effect of the Invention]

As described above, the present invention prevents shrink and a warp in a substrate by heat treatment, whereby a precise laser irradiation which can be mechanically controlled on a desired position can be achieved. Thus, the present invention enables laser irradiation on a substrate with a precise pattern of approximately 1  $\mu\text{m}$  line width and a small depth of focus. Further, the present invention realizes a heat treatment of a substrate at 500 °C or more with controlling shrink and a warp in a substrate, which prominently improves performance of the silicon thin film for a crystalline silicon thin film transistor and that remarkably contributes to development of a technical field in which this

thin film transistor is used.

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] A schematic view illustrating a first embodiment of the present invention.

[FIG. 2] (a) to (g) and (d') to (f') are cross sectional views illustrating steps in order where  
5 the embodiment is applied to a manufacturing method for a thin film transistor.

[FIG. 3] (a) and (b) are schematic views illustrating a second embodiment of the present invention.

[FIG. 4] Schematic views illustrating a third embodiment of the present invention.

[FIG. 5] A schematic view illustrating a fourth embodiment of the present invention.

10 [FIG. 6] (a) to (g) and (d') to (f') are cross sectional views illustrating steps in order where the embodiment is applied to a manufacturing method of for a thin film transistor.

[FIG. 7] A schematic view showing an irradiation timing of an excimer laser and a CO<sub>2</sub> laser.

[FIG. 8] A schematic view showing an irradiation timing of an excimer laser and a CO<sub>2</sub>  
15 laser.

[FIG. 9] A schematic view showing an irradiation timing of an excimer laser and a CO<sub>2</sub> laser.

[FIG. 10] A schematic view illustrating an embodiment of an apparatus in the present invention.

20 [FIG. 11] A schematic view illustrating a conventional apparatus.

[Description of the Numerals]

101: glass substrate

102: silicon thin film

103: XeCl excimer laser

25 104: CO<sub>2</sub> laser

105: SiO<sub>2</sub> film

501: glass substrate

502: polycrystalline silicon film

503, 504: silicon dioxide film

30 505: gate electrode

- 811: pulsed laser light source
- 812: mirror
- 814: beam homogenizer
- 815: glass substrate
- 5 816: silicon thin film
- 817: xy stage
- 821: infrared pulsed laser

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-307450

(43) 公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/20  
21/268  
29/786  
21/336

H 0 1 L 21/20  
21/268 F  
29/78 6 2 7 G

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-108239

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月17日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 田邊 浩

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

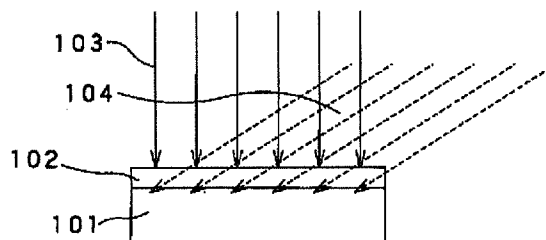
(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54) 【発明の名称】 薄膜の改質方法及びその実施に使用する装置

(57) 【要約】

【課題】 基板加熱による基板収縮及び基板のそりを防止し、機械的に制御可能な所望の位置への精密なレーザー照射を可能にすると共に、線幅 $1\mu\text{m}$ 程度の微細パターンの基板への照射を可能にし、更に、基板の収縮及びそりを抑制しつつ基板を $500^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱することを可能とする薄膜の改質方法及びその実施に使用する装置を提供する、

【解決手段】 絶縁性ガラス基板101上の半導体シリコン薄膜102をXeClエキシマレーザー103により結晶化する際に、同時又は相前後して基板101に波長が9乃至 $11\mu\text{m}$ の $\text{CO}_2$ レーザー104を照射して基板101と半導体薄膜102との界面近傍の基板101部分を選択的に加熱する。



101 : ガラス基板  
102 : シリコン薄膜  
103 : XeClエキシマレーザー  
104 :  $\text{CO}_2$ レーザー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁性基板上的の薄膜にエキシマレーザを照射して改質する際に、前記エキシマレーザよりも前記薄膜を透過しやすい光を照射して前記基板と前記薄膜との界面近傍の基板部分を選択的に加熱することを特徴とする薄膜の改質方法。

【請求項2】 前記薄膜はシリコン薄膜であり、前記絶縁性基板が二酸化シリコン基板であると共に、前記基板を選択的に加熱する光は、波長が9乃至11 $\mu$ mの光であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜の改質方法。

【請求項3】 前記基板を加熱する光は、CO<sub>2</sub>レーザであることを特徴とする請求項2に記載の薄膜の改質方法。

【請求項4】 前記基板を加熱する光の照射は、前記エキシマレーザの照射と同時に、エキシマレーザの照射前又はエキシマレーザの照射後であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の薄膜の改質方法。

【請求項5】 前記薄膜の上に、絶縁膜が形成されていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の薄膜の改質方法。

【請求項6】 前記基板を加熱する光は、波長が9乃至11 $\mu$ mの連続光であると共に、この連続光をエキシマレーザが照射される領域で走査することを特徴とする請求項2乃至5のいずれか1項に記載の薄膜の改質方法。

【請求項7】 前記絶縁膜は二酸化シリコン薄膜であることを特徴とする請求項2に記載の薄膜の改質方法。

【請求項8】 前記薄膜の改質は、薄膜の結晶化であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の薄膜の改質方法。

【請求項9】 薄膜が形成された絶縁性基板が設置される基板ステージと、波長が400nm以下の紫外線パルス発生する第1の光源と、波長が9乃至11 $\mu$ mの波長を有する連続光又はパルス光を発生する第2の光源と、前記第1及び第2の光源からの光を所定の照射形状及び強度分布に加工して前記基板ステージ上の前記基板に照射する光学素子群とを有することを特徴とする薄膜の改質装置。

【請求項10】 前記第1の光源からの紫外線パルスの照射により、薄膜を結晶化させることを特徴とする請求項9に記載の薄膜の改質装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶性シリコン薄膜トランジスタを構成するシリコン薄膜等の半導体薄膜を形成するのに有効な薄膜の改質方法及びその実施に使用する装置に関し、特にエキシマレーザにより薄膜を結晶化する薄膜の改質方法及びその実施に使用する装置に関する。

【0002】

【従来の技術】ガラス基板上に薄膜トランジスタ(TFT)を形成する代表的な技術として、水素化アモルファス半導体TFT技術及び多結晶シリコンTFT技術がある。前者は作製プロセスにおける最高温度が300℃程度であり、移動度1cm<sup>2</sup>/Vsec程度のキャリア移動度を実現している。後者は、例えば石英基板を使用して1000℃程度のLSIと類似した高温プロセスを使用することにより、キャリア移動度が30～100cm<sup>2</sup>/Vsecという性能を得ることができる。このような高いキャリア移動度の実現は、例えば上記TFTを液晶ディスプレイに応用した場合、各画素を駆動する画素TFTと同時に、周辺駆動回路部までも同一ガラス基板上に同時に形成することが可能になり、コスト上及び小型化を図る上での利点が極めて大きい。

【0003】しかしながら、後者の多結晶シリコンTFT技術において、上述のような高温プロセスを使用する場合、前者の水素化アモルファス半導体TFT技術のプロセスが使用できるような安価な低軟化点ガラスを使用することができない。そこで、多結晶シリコンTFTプロセスの温度の低減が要望されており、このため、レーザ結晶化技術を応用した多結晶シリコン膜の低温形成技術が研究開発されている(特開平6-89905号公報、特開平7-106247号公報、特開平9-235172号公報)。

【0004】図11はこの多結晶シリコン膜のレーザ結晶化に使用する従来のパルスレーザ照射装置の一例を示す模式図である。ガラス基板15上に被照射体であるシリコン薄膜16が形成されており、このガラス基板15はxyステージ17上に設置されている。パルスレーザ光源11から供給されるレーザ光はミラー12及び空間的な強度の均一化を行うべく設置されるビームホモジナイザ14等の光学素子群によって規定される光路17を介して、ガラス基板15上のシリコン薄膜16に入射される。ガラス基板全体に比べて1照射あたりの領域が小さいため、xyステージ17上のガラス基板15を移動させることにより基板上的の任意の位置へのレーザ照射が可能である。レーザ光の照射後、基板15は基板搬送機構19によりカセット18内に収納される。

【0005】このようなレーザ照射によりシリコン薄膜を結晶化する際に、スポット上のレーザ光をステップ移動させながら照射すると、膜質の不均一が生じるので、この膜質の不均一化を防止するために、300～500℃に基板を加熱する技術が特許第2525101号に開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような300乃至500℃に基板を加熱する方法では、基板の膨張及びそり等が発生してしまい、所望の位置へレーザ光を照射するための位置精度と、照射されるレーザ光に大きな焦点深度が要求され、 $\mu$ mオーダーに照射サ

イズを加工した光を焦点ずれを起こすことなく照射することが困難であるという問題点があった。また、500℃という高温に基板を加熱することは、基板材料への制約が大きく、軟化点の低い材料を使用できないという問題点があった。例えば、上記従来技術を液晶ディスプレイ用薄膜トランジスタの製造に使用した場合、 $\mu\text{m}$ オーダーの加工がフォトリソグラフィに要求されており、基板加熱による基板収縮が後工程での目合わせずれ等を引き起こすからである。

【0007】また、J. S. Im et al. Applied Physics Letter, vol. 64, (1994), pp. 2303には、基板温度を500℃以上、例えば600℃とか、800℃とすることにより、レーザ結晶化時に粒径が拡大することが示唆されている。しかしながら、前述のごとく、実用上500℃を超える温度に基板を加熱することは困難である。

【0008】本発明はかかる問題点を鑑みてなされたものであって、基板加熱による基板収縮及び基板のそりを防止し、機械的に制御可能な所望の位置への精密なレーザ照射を可能にすると共に、線幅 $1\mu\text{m}$ 程度の微細パターンの基板への照射を可能にし、更に、基板の収縮及びそりを抑制しつつ基板を500℃以上に加熱することを可能とする薄膜の改質方法及びその実施に使用する装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る薄膜の改質方法は、絶縁性基板上の薄膜にエキシマレーザを照射して改質する際に、前記エキシマレーザよりも前記薄膜を透過しやすい光を照射して前記基板と前記薄膜との界面近傍の基板部分を選択的に加熱することを特徴とする。

【0010】この薄膜の改質方法において、例えば、前記薄膜はシリコン薄膜であり、前記絶縁性基板が二酸化シリコン基板であると共に、前記基板を選択的に加熱する光は、波長が9乃至 $11\mu\text{m}$ の光である。この場合に、前記基板を加熱する光は、 $\text{CO}_2$ レーザであることが好ましい。そして、前記基板を加熱する光の照射は、前記エキシマレーザの照射と同時に、エキシマレーザの照射前又はエキシマレーザの照射後にする事ができる。前記基板を加熱する光は、パルス光でもよいし、波長が9乃至 $11\mu\text{m}$ の連続光をエキシマレーザが照射される領域で走査することとしてもよい。

【0011】前記薄膜の上に、絶縁膜が形成されているものであってもよく、また、前記絶縁膜として二酸化シリコン薄膜を形成することもできる。これらの薄膜の改質において、改質とは、例えば、非晶質シリコン膜から多結晶シリコン膜への結晶化、小粒径シリコン膜から大粒径シリコン膜への結晶粒粗大化、結晶欠陥が多い膜から結晶欠陥が少い膜への欠陥低減というように、シリコン薄膜の性質を所望のものにする処理である。

【0012】本発明に係る薄膜の改質装置は、薄膜が形成された絶縁性基板が設置される基板ステージと、波長

が400nm以下の紫外線パルス発生する第1の光源と、波長が9乃至 $11\mu\text{m}$ の波長を有する連続光又はパルス光を発生する第2の光源と、前記第1及び第2の光源からの光を所定の照射形状及び強度分布に加工して前記基板ステージ上の前記基板に照射する光学素子群とを有することを特徴とする。

【0013】本発明においては、例えば、絶縁性基板上の半導体薄膜をエキシマレーザにより結晶化する際に、例えば、 $\text{CO}_2$ レーザ光を照射することにより、基板と半導体薄膜との界面近傍の基板部分を選択的に加熱する。このように、半導体薄膜よりも基板に効率よく吸収される光をエキシマレーザと共に照射することによって、基板全体でなく半導体薄膜に接する界面近傍を選択的に加熱できる。これにより、基板に反り及び収縮を生じさせることなく、基板の所要部分のみを選択的に加熱し、膜質を均一化することができる。

【0014】一般にある膜厚 $d$ を透過する光のエネルギー $I$ は、照射光のエネルギー $I_0$ 及び吸収係数 $\alpha$ を用いて下記数式1にて表される。

【0015】

$$\text{【数1】 } I = I_0 e^{-\alpha d}$$

液晶ディスプレイ等に使われる薄膜トランジスタの場合、ガラス基板の厚さが0.5mm~1.1mm程度であり、使用されるシリコン薄膜の厚さは10~200nm、より理想的には30~100nm程度である。波長が約 $10.6\mu\text{m}$ の光に対するシリコンの吸収係数は $1.5(1/\text{cm})$ 、二酸化シリコンの吸収係数は $1.22 \times 10^3(1/\text{cm})$ であるので、これにより比較すると、波長 $10.6\mu\text{m}$ の光を、表面に存在するシリコン薄膜（例えば、厚さ100nm）は99.99%以上透過し、二酸化シリコン基板はその表面の $10\mu\text{m}$ で70%以上の光を吸収する。波長が約 $9.3\mu\text{m}$ の場合は材質による光吸収係数の選択性がより一層顕著になり、シリコンの吸収係数が $0.64(1/\text{cm})$ 、二酸化シリコンの吸収係数が $3.05 \times 10^4(1/\text{cm})$ となり、表面に存在するシリコン（例えば、厚さ100nm）は99.999%以上透過し、二酸化シリコンは表面の $1\mu\text{m}$ で95%以上の光を吸収することになる。

【0016】従って、例えば9~ $11\mu\text{m}$ の波長領域で50本以上の発振線が得られる炭酸ガスレーザを使用し、所望の波長を選択することによって、基板と半導体薄膜との界面近傍の基板部分を選択的に加熱することが可能になる。

【0017】また、絶縁性基板上のシリコン薄膜上に、選択的に絶縁膜（例えば、二酸化シリコン膜）を配置した構造の半導体装置をエキシマレーザの照射により結晶化する場合において、エキシマレーザの照射の前後又は照射と同時に、波長9乃至 $11\mu\text{m}$ の光を照射することにより、シリコン薄膜の上下両方向からの加熱が可能になり、エキシマレーザ結晶化過程における冷却速度の低

減による結晶粒径の拡大等の新たな効果が得られる。更に、シリコン薄膜の上部に二酸化シリコン膜を選択的に配置することによって、その部分の熱容量が増大し、二酸化シリコン膜下方のシリコンの再結晶化が周辺に比べて先行すると共に、良好な結晶が形成されるために、そこを核として二酸化シリコンを上部に有しない領域に向かって横方向の成長が進む。

【0018】また、波長 $9\sim 11\mu\text{m}$ の連続光を用いエキシマレーザが照射される領域を走査することにより、エキシマレーザ照射領域に温度分布（勾配）を形成できる。基板側にできた温度勾配によってエキシマレーザ照射後の再結晶化時に結晶化の方向を制御することが可能になり、粒径の拡大と結晶粒の位置制御が可能になる。

【0019】また、シリコン薄膜及び絶縁膜（二酸化シリコン薄膜）の積層物に波長 $9\sim 11\mu\text{m}$ の光を照射することにより、基板にダメージを与えることなくシリコン薄膜と絶縁膜との界面を $1000^\circ\text{C}$ 以上の高温にすることができるため、良好なMOS界面を形成することができる。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について添付の図面を参照して具体的に説明する。図1は本発明の第1実施例を示す模式図である。本実施例は、二酸化シリコンを主成分とするガラス基板101（厚さ $0.7\text{mm}$ ）上に形成されたシリコン薄膜102（厚さ $100\text{nm}$ ）にXeClエキシマレーザ103を照射するものである。このXeClエキシマレーザ103の照射と同

時、又はその前後に、 $\text{CO}_2$ レーザ104を基板101に向けて照射する。

【0021】この場合に、例えば、ガラス基板101とシリコン薄膜102との間に、ガラス基板より二酸化シリコンの純度が高い二酸化シリコン層等が存在していても、又はシリコンに価電子制御を目的とした不純物が添加されていてもよい。このようなシリコン薄膜にXeClエキシマレーザ103を照射すると、シリコン薄膜102の膜厚に比べて十分高い照射強度で照射を行うことができる。即ち、例えば、非晶質シリコン膜から多結晶シリコン膜への結晶化、小粒径シリコン膜から大粒径シリコン膜への結晶粒粗大化、結晶欠陥が多い膜から結晶欠陥が少い膜への欠陥低減というように、シリコン薄膜102の改質が可能である。

【0022】そして、本実施例では、このようなエキシマレーザ103による結晶化プロセス中に $\text{CO}_2$ レーザ104を照射するので、シリコン薄膜102とガラス基板101との間の界面が高温に加熱され、基板再結晶化過程の冷却速度の低減及び得られる多結晶シリコンの粒径の増大が可能になる。

【0023】下記表1は、各波長でのシリコンと二酸化シリコンの光学定数を示す。なお、この表1のデータはHandbook of Optical Constants of Solids, E. Palik編, 1985, Academic Press刊より引用したものである。

#### 【0024】

【表1】

	波長 ( $\mu\text{m}$ )	n	k	吸収係数 $\alpha$
Si	10.64	3.42	$1.27\times 10^{-64}$	$1.50\times 10^{66}$
$\text{SiO}_2$	10.53	2.224	0.102	$1.22\times 10^{63}$
Si	9.259	3.42	$4.72\times 10^{-63}$	$6.40\times 10^{62}$
$\text{SiO}_2$	9.302	2.25	2.26	$3.05\times 10^{64}$

【0025】即ち、この表1に示すように、照射波長が約 $10.6\mu\text{m}$ 及び約 $9.3\mu\text{m}$ の場合のシリコンと二酸化シリコンの光学定数と、それから得られた吸収係数をもとに、各膜中での吸収深さを求めると、波長が $10.6\mu\text{m}$ の光を、表面に存在するシリコン（例えば厚さ $100\text{nm}$ ）は99.99%以上透過し、二酸化シリコンは表面の $10\mu\text{m}$ で70%以上の光を吸収する。波長が約 $9.3\mu\text{m}$ の場合はこのような光吸収又は透過の選択性がより顕著になり、表面に存在するシリコン（例えば厚さ $100\text{nm}$ ）は99.999%以上透過し、二酸化シリコンは表面の $1\mu\text{m}$ で95%以上の光を吸収することになる。

【0026】一方、波長が $351\text{nm}$ のXeFエキシマレーザよりも短波長のエキシマレーザ、例えばXeCl

及びKrFレーザ等のシリコンへの吸収係数は $10^6\text{cm}^{-1}$ にも達する。従って、ガラス基板への吸収はほとんど生じない。

【0027】以上のようなことから、エキシマレーザ103によるシリコン薄膜の熔融再結晶化と、 $\text{CO}_2$ レーザ104による基板加熱を同時に行うことができる。しかも、 $\text{CO}_2$ レーザ104による基板加熱は上述のとおり、1乃至 $10\mu\text{m}$ 程度であるため、 $50\text{nsec}$ 乃至 $100\mu\text{sec}$ に制御されるパルス発振の $\text{CO}_2$ レーザを使用することにより、基板の反り及び収縮を引き起こすことなく、ガラス基板の最表面を $1000^\circ\text{C}$ 以上の高温にすることができる。

【0028】このときのレーザ照射のタイミングとしては、図7乃至9に示すように、種々の態様がある。図7



乃至9において、実線はエキシマレーザ、破線はCO<sub>2</sub>レーザである。図7に示すように、エキシマレーザの照射よりもCO<sub>2</sub>レーザの照射を遅延させる方法と、図8及び9に示すように、CO<sub>2</sub>レーザを照射した後、所定の遅延時間をもって、エキシマレーザを照射する方法とがある。また、一般に351nm程度の波長の光を透過しやすい基板、例えば日本電気硝子製OA-2ガラスなどを用い、エキシマレーザを基板裏面から照射し、CO<sub>2</sub>レーザを基板表面から照射するといった方法も可能である。もちろん、所望の加熱条件によってはCWタイプのCO<sub>2</sub>レーザを用いても良い。

【0029】図2(a)乃至(g)及び(d')乃至(f')は本第1実施例を薄膜トランジスタの製造方法に適用した場合を工程順に示す断面図である。なお、図2の(d')乃至(f')は(d)乃至(f)の断面に垂直な方向の断面図である。図2(a)に示すように、表面が平坦なガラス基板501(例えば日本電気硝子社製OA-2ガラス、又はコーニング社製1737ガラス、石英基板も含む)を酸又はアルカリを使用して洗浄した後、基板上に二酸化シリコン膜508を形成する。この形成方法としては、LPCVD法、TEOS(Tetraethoxysilane, テオス)法、シラン、酸素又はオゾン等を用いたプラズマCVD法、及び常圧CVD法が使用可能である。また、高次シラン及び有機シリカ等の塗布膜を加熱焼成することにより、二酸化シリコン膜を形成することもできる。

【0030】次に、再度、上記基板を洗浄した後、ジシランガスを原料とするLPCVD法を使用して、450℃にて非晶質シリコン薄膜を75nm堆積する。堆積後、次工程を行う直前に再び洗浄する。

【0031】その後、上述のように形成されたSi膜付き基板をレーザアニール装置内に配置する。一旦、プロセスチャンバ内を真空排気(10<sup>-2</sup>~10<sup>-6</sup>torr程度)した後、ガス導入口よりArガスを導入し、700torrを維持できるように、ガス流量計及び排気バルブを制御する。700torrに達するまでは、このArガス圧力を維持するためのガス導入口の代わりに、流量をより大きくとることができる別の導入口を使用してArガスを導入してもよい。Arガスの圧力が700torrに達した後、エキシマレーザを稼働し、基板へのレーザ照射を開始する。パルスレーザ光源としてはXeCl(波長308nm)、XeF(351nm)、KrF(248nm)等の使用が可能である。このとき、同時にパルス型CO<sub>2</sub>レーザを照射する。照射範囲としてはエキシマレーザの照射領域よりも若干広い領域であることが望ましく、このため、そのビーム強度プロファイルを適切に選択する。

【0032】図2(b)に示すように、このレーザ照射により、非晶質シリコン膜が結晶化されて、多結晶シリコン膜502が形成される。

【0033】その後、図2(c)に示すように、二酸化シリコン膜503を10nm形成する。この二酸化シリコン膜503の形成には、二酸化シリコン膜508の形成に使用した成膜法と同様の作成手段を採ることができる。この場合に、多結晶シリコン膜502の形成後、大気にさらすことなく、二酸化シリコン膜の形成室に搬送し、二酸化シリコン膜503の形成処理を行うことがより望ましい。

【0034】その後、図2(d)に示すように、多結晶シリコン膜502と二酸化シリコン膜503をアイランドパターン化する。このとき、二酸化シリコン膜503の方をやや小さめにパターン化することによって、ゲートリークの発生を抑制することが可能である。

【0035】次に、図2(e)に示すように、二酸化シリコン膜504を形成し、多結晶シリコン膜を被覆した後、n<sup>+</sup>シリコン膜を、プラズマCVD法により形成するか、又はリンをドーブした非晶質シリコン膜を形成した後これをレーザ又はランプ加熱等により活性化すること等によって形成し、その後、A1層をスパッタリングにより形成した後、これらのA1/n<sup>+</sup>シリコン膜の積層体をパターン化してゲート電極505とする。なお、A1に限らず、タングステン、モリブデン、タンタル、銅等の金属、そのタングステンシリサイド、モリブデンシリサイド等のシリサイド膜、又はそれらの積層体を使用してもよい。A1/n<sup>+</sup>シリコン積層膜からなるゲート電極505を形成した後、これをマスクとして下層の二酸化シリコン膜504及び503をパターンニングし、更に質量分離を行わないイオンドーピング法、プラズマドーピング法又は質量分離法により、所望のイオンのみを選択できるイオン注入法等によってソースドレイン領域509を形成する。

【0036】その後、図2(g)に示すように、層間絶縁膜506を形成し、この層間絶縁膜にコンタクトホールを形成した後、A1配線507を形成し、TFTを形成する。

【0037】以上のような方法で、TFT及びTFTを能動素子として使用した液晶ディスプレイ又はイメージセンサ等を形成することにより、レーザ照射時のプロセス再現性及び長期安定性を確保し、製品歩留りを向上させることができる。

【0038】次に、本発明の第2実施例について説明する。図3(a)に示すように、ガラス基板101(厚さ1.1mm)上にシリコン薄膜102(厚さ75nm)を堆積し、更にその上に二酸化シリコン膜105(厚さ100nm)を堆積し、所望の形状にパターン化する。このような積層物に対して上記と同様の手段によりエキシマレーザ103とCO<sub>2</sub>レーザ104を照射する。二酸化シリコン膜105が存在する領域はその分だけ熱容量が大きくなるため、両レーザ照射によるシリコン薄膜102の温度上昇は周辺部に比べて小さくすると共に、

再結晶化時の固化も周辺に比べて早く始まるため、シリコン薄膜102においては、二酸化シリコン膜105の下部の小粒径領域106を核とした結晶成長が横方向に進み、大粒径領域107を形成する。しかも、CO<sub>2</sub>レーザによる基板加熱を行わないときに比べ、二酸化シリコン膜105の下部のシリコン薄膜102の部分の結晶成長も促進されるため、核となる結晶粒径が大きく、結果として周辺に成長する結晶サイズが大きくなるという利点がある。

【0039】次に、本発明の第3実施例について、図4を用いて説明する。図4(a)に示すように、CWタイプの所定のビームサイズのCO<sub>2</sub>レーザ104を、シリコン薄膜102が堆積されたガラス基板101に照射し、これを走査方向110で示す方向に走査する。この走査を行うことによって、図4(b)に示すように、ある時間の基板位置上に対する基板表面温度が決定される。これはレーザの照射強度、シリコンの膜厚、レーザ波長及び走査速度等により、任意に設定可能である。エキシマレーザの照射に先立ち、又はエキシマレーザの照射と共に、上述のようにCO<sub>2</sub>レーザを照射することによって、エキシマレーザが照射されたシリコン薄膜中に温度勾配が生じるために、その温度勾配に沿った結晶成長が進行し、照射場所を制御することにより所望の位置に結晶粒を形成することができる。

【0040】次に、本発明の第4実施例について図5を参照して説明する。以上のような赤外線レーザを用いたエキシマレーザ結晶化の加熱アシスト法により、すでに再結晶化が終了したシリコン薄膜とその上部又は下部に形成されている二酸化シリコン薄膜との界面をより電氣的な欠陥準位が少ない構造に変化させることが可能である。即ち、図5に示すように、SiO<sub>2</sub>膜105上からCO<sub>2</sub>レーザ104を照射することにより、上部SiO<sub>2</sub>膜105と同時に下部ガラス基板101が同時に加熱される。

【0041】前述のように、波長約9.3μmでは、表面に存在するSiO<sub>2</sub>膜105(厚さ100nm)の場合、約26%のエネルギーが吸収されると共に、シリコン(厚さ100nm)は99.999%以上透過し、二酸化シリコンからなる基板101部分では表面の1μmで残りの69%以上の光を吸収することになる。従って、数10~数1000nsec程度のパルス光源を使用することにより、基板全体を加熱することなく、表面に存在するシリコン/二酸化シリコン界面の熱処理が可能になる。

【0042】図6(a)乃至(g)及び(d')乃至(f')は本第4実施例を薄膜トランジスタの製造方法に適用した場合を工程順に示す断面図である。なお、図6において、(d')乃至(f')は(d)乃至(f)を側面からみた断面図である。図6(a)に示すように、表面が平坦なガラス基板501(例えば日本電気硝

子社製OA-2ガラス、又はコーニング社製1737ガラス、石英基板も含む)を酸又はアルカリを使用して洗浄した後、基板上に二酸化シリコン膜508を形成する。この二酸化シリコン膜508の形成方法は図2(a)の場合と同様の方法を使用することができる。

【0043】次に、再度上記基板を洗浄した後、ジシランガスを原料とするLPCVD法により、450℃にて非晶質シリコン薄膜を75nm堆積する。この堆積後、次工程を行う直前に再び洗浄する。

【0044】そして、上述のように形成されたSi膜付き基板を図2の場合と同様にレーザアニール装置内に配置する。一旦プロセスチャンバ内を真空排気(10<sup>-2</sup>~10<sup>-6</sup>torr程度)した後、ガス導入口よりArガスを導入し、Arガス圧700torrを維持できるように、ガス流量計及び排気バルブを制御する。

【0045】Arガスの圧力が700torrに達した後、エキシマレーザを稼働し、基板へのレーザ照射を開始する。パルスレーザ光源としては、XeCl(波長308nm)、XeF(351nm)又はKrF(248nm)等の使用が可能である。

【0046】レーザ照射を行い、多結晶シリコン膜502を形成した後、二酸化シリコン膜503を10nmの厚さに形成する。この場合に、前述の二酸化シリコン膜508の形成に使用した成膜法と同様の作成手段を探ることができる。更に、多結晶シリコン膜502の形成後、これを大気に曝すことなく二酸化シリコン形成室に搬送し、二酸化シリコン膜503を形成する。

【0047】そして、図6(c)に示すように、パルス型CO<sub>2</sub>レーザを照射する。照射範囲としてはエキシマレーザの照射領域よりも若干広い領域であることが望ましく、ビーム強度プロファイルを適切に設定する。連続波タイプのレーザ光でもよいが、基板へのダメージを抑制するためには、パルスタイプの方が望ましい。その後、多結晶シリコン膜502と二酸化シリコン膜503をアイランドパターン化する。このとき、二酸化シリコン膜503の方がやや小さくなるように、パターン化することによって、ゲートリークの発生を抑制することが可能である。

【0048】次に、図6(e)に示すように、二酸化シリコン膜504を形成し、多結晶シリコンを被覆した後、n<sup>+</sup>シリコン膜を、プラズマCVD法、又はリンをドーブした非晶質シリコンを形成した後レーザ若しくはランプ加熱等の手段により活性化する方法等によって形成する。次いで、Al層をスパッタリングにより形成した後、パターン化して、Al/n<sup>+</sup>シリコン積層膜からなるゲート電極505とする。なお、Alに限らず、タングステン、モリブデン、タンタル及び銅等の金属、タングステンシリサイド及びモリブデンシリサイド等のシリサイド膜、又はそれらの積層体であってもよい。

【0049】次いで、図6(f)に示すように、Al/

n<sup>+</sup>シリコン積層膜からなるゲート電極505を形成した後、これをマスクとして二酸化シリコン膜504、503をパターンニングする。その後、質量分離を行わないイオンドーピング法、プラズマドーピング法又は質量分離により所望のイオンのみを選択できるイオン注入法等によってソースドレイン領域509を形成する。

【0050】次いで、図6(g)に示すように、層間絶縁膜506を形成し、この層間絶縁膜506にコンタクトホールを形成した後、A1配線507を形成して、TFTが完成する。

【0051】前記多結晶シリコン膜を形成した時点又は前記非晶質シリコン膜を形成した時点において、炭酸ガスレーザ照射による二酸化シリコン膜の改質、不純物の活性化等への応用も可能である。

【0052】以上のような方法でTFT又はTFTを能動素子として用いた液晶ディスプレイ若しくはイメージセンサ等を形成することにより、レーザ照射時のプロセス再現性、長期安定性を確保し、製品歩留まりを高めることができる。

【0053】次に、本発明装置についての実施例について、図10を参照して説明する。エキシマレーザはパルスレーザ光源811からミラー812及びビームホモジナイザ814等を介して真空チャンバ818内に配置されたxyステージ817上のガラス基板815及びその上のシリコン薄膜816に照射される。エキシマレーザとの発振同期制御が可能な赤外パルスレーザ光源821は赤外用ビームホモジナイザ824及び赤外用ミラー822等を介して、エキシマレーザと同様にガラス基板815に向けて照射されるようになっている。

【0054】このような構成とすることによって、赤外レーザによる基板最表面の加熱と紫外短パルスレーザによるシリコン薄膜816の熔融再結晶化が可能となる。赤外光源としてはパルスレーザに限らず連続波レーザであってもよく、ビームを走査するための機構（例えばポリゴンミラー等）を具備しても良い。また、351nm程度の紫外光源を用いることによって、比較的容易に基板裏面からのエキシマレーザ結晶化が可能になるため、紫外光の導入は基板下方から、赤外光の導入を基板上方から行うように構成することも可能である。

【0055】なお、xyステージ817の代わりに、光学素子群を移動させてもよく、また光学素子群とステージを組み合わせ移動させることも可能である。レーザ照射を真空チャンバ818内で真空中又は高純度ガス雰囲気下で行うこともできる。

【0056】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、基板加熱による基板の収縮及び基板のそりを防止するこ

とができ、機械的に制御可能な所望の位置への精密な照射が可能となる。これにより、本発明によれば、焦点深度が小さく、線幅が1 $\mu$ m程度の微細なパターンを基板へ照射することができる。また、本発明によれば、基板の収縮及びそりを防止しつつ基板を500℃以上に加熱することができ、結晶性シリコン薄膜トランジスタに用いるシリコン薄膜の性能を著しく向上させることができ、その薄膜トランジスタを使用する技術分野の拡大に著しい貢献をなす。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例を示す模式図である。

【図2】(a)乃至(g)及び(d')乃至(f')は本実施例を薄膜トランジスタの製造方法に適用したときの工程を順に示す断面図である。

【図3】(a)及び(b)は本発明の第2の実施例を示す模式図である。

【図4】本発明の第3の実施例を示す模式図である。

【図5】本発明の第4の実施例を示す模式図である。

【図6】(a)乃至(g)及び(d')乃至(f')は本実施例を薄膜トランジスタの製造方法に適用したときの工程を順に示す断面図である。

【図7】エキシマレーザとCO<sub>2</sub>レーザの照射タイミングを示す模式図である。

【図8】エキシマレーザとCO<sub>2</sub>レーザの照射タイミングを示す模式図である。

【図9】エキシマレーザとCO<sub>2</sub>レーザの照射タイミングを示す模式図である。

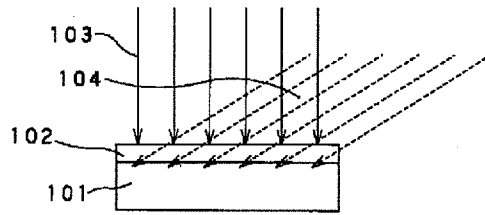
【図10】本発明装置の実施例を示す模式図である。

【図11】従来装置を示す模式図である。

【符号の説明】

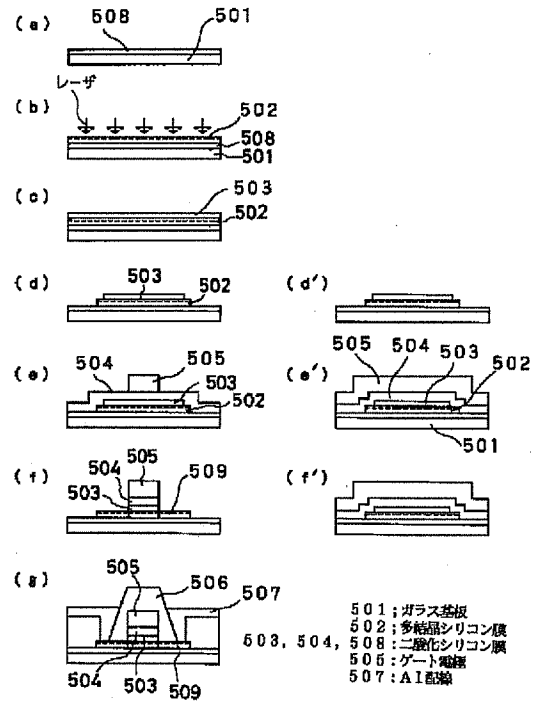
101：ガラス基板  
102：シリコン薄膜  
103：XeClエキシマレーザ  
104：CO<sub>2</sub>レーザ  
105：SiO<sub>2</sub>膜  
501：ガラス基板  
502：多結晶シリコン膜  
503、504：二酸化シリコン膜  
505：ゲート電極  
811：パルスレーザ光源  
812：ミラー  
814：ビームホモジナイザ  
815：ガラス基板  
816：シリコン薄膜  
817：xyステージ  
821：赤外パルスレーザ

【図1】



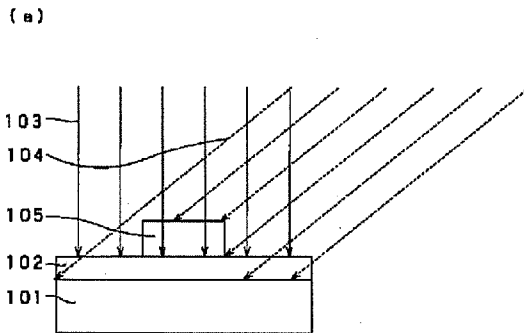
101: ガラス基板  
102: シリコン薄膜  
103: XeClエキシマレーザ  
104: CO<sub>2</sub>レーザ

【図2】

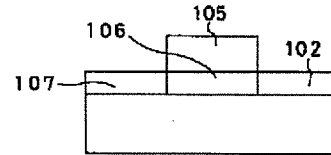


501: ガラス基板  
502: 多結晶シリコン膜  
503: 二酸化シリコン膜  
504: ゲート電極  
505: AlSi膜  
506: 503, 504, 508: 二酸化シリコン膜  
507: AlSi膜

【図3】

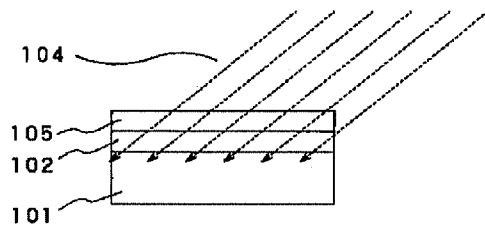


(b)



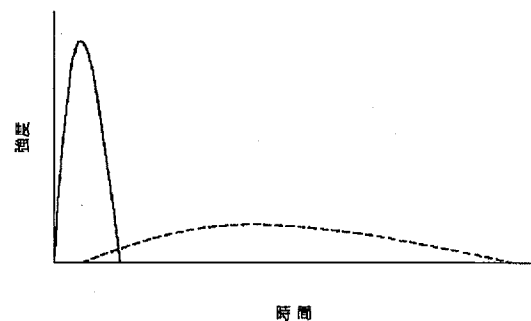
101: ガラス基板  
102: シリコン薄膜  
105: 二酸化シリコン膜  
106: 小粒径領域  
107: 大粒径領域

【図5】



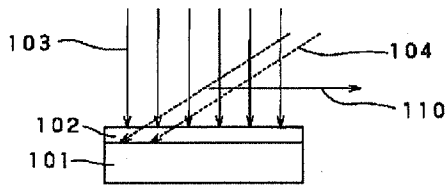
105: SiO<sub>2</sub>膜

【図7】



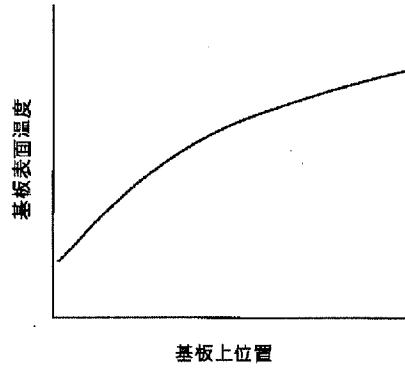
【図4】

(a)

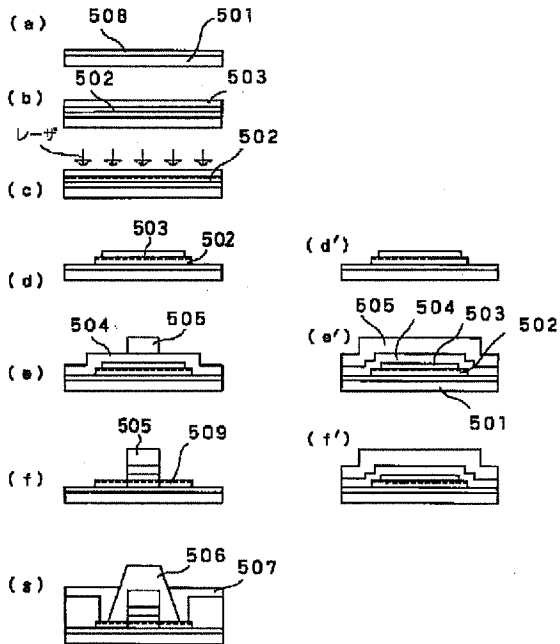


101: ガラス基板  
102: シリコン薄膜  
103: エキシマレーザ  
104: CO2レーザ  
110: 走査方向

(b)

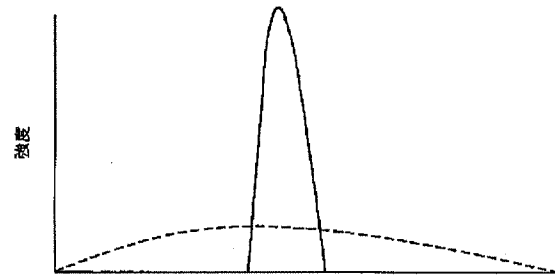


【図6】

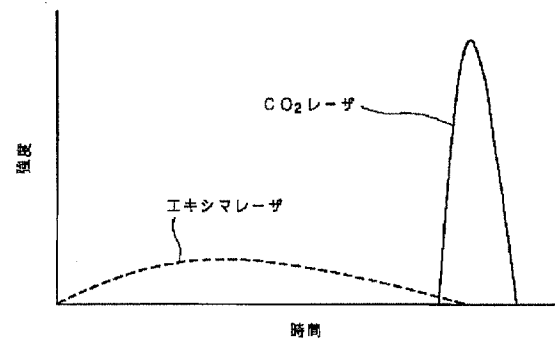


501: ガラス基板  
502: 多結晶シリコン膜  
503: 二酸化シリコン膜  
504: 二酸化シリコン膜  
505: ゲート電極  
506: 居間膜  
507: Al配線  
508: 二酸化シリコン膜  
509: ソースドレイン領域  
510: 二酸化シリコン膜

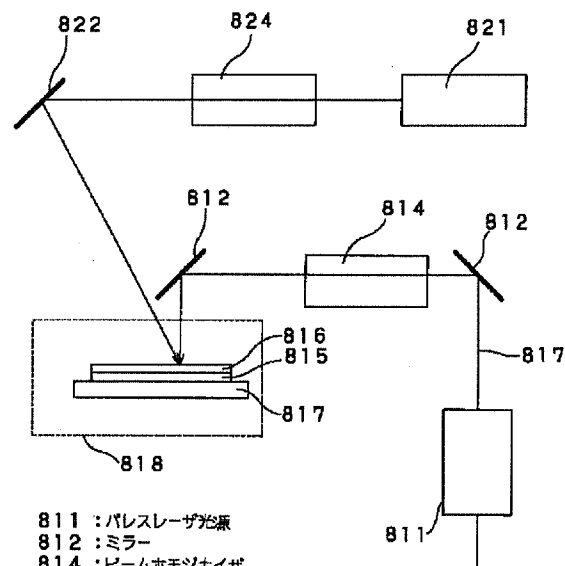
【図8】



【図9】

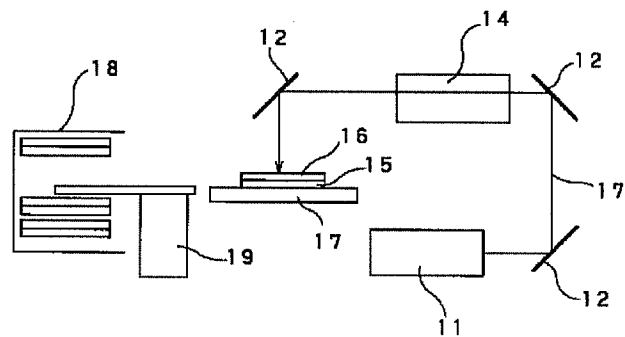


【図10】



- 811 : パルスレーザー光源
- 812 : ミラー
- 814 : ビームホモジナイザ
- 815 : ガラス基板
- 816 : シリコン薄膜
- 817 : x y ステージ
- 818 : 真空チャンバ
- 821 : 赤外パルスレーザー光線
- 822 : 赤外用ミラー
- 824 : 赤外用ビームホモジナイザ

【図11】



- 11 : パルスレーザー光源
- 12 : ミラー
- 14 : ビームホモジナイザ
- 15 : ガラス基板
- 16 : シリコン薄膜
- 17 : x y ステージ
- 18 : シリコン薄膜付きガラス基板入りカセット
- 19 : 基板搬送機構